

宮本 正章*・前野 裕樹**

Masaaki MIYAMOTO*, Yuki MAENO**

Keywords: β -FeSi₂, solid-state reaction, hot press sintering, thermoelectric properties

Fe-Si 二元系状態図³⁾によると、 β -FeSi₂ は、937°C 以下で安定な相であり、それ以上の温度では、 α -Fe₂Si₅ と ϵ -FeSi の共存となる。この中で、 β 相のみが半導体相であり、他は金属相である。従来、 β -FeSi₂ を合成する場合、一度溶解し、 α 相と ϵ 相から構成される共晶合金を合成した後に焼結させ、半導体相に変換するため、100 時間以上の β 化熱処理を施す必要がある⁴⁾。これま



本研究では、反応助剤として $\text{KCl}^{(9)}$ を用いて短時間で $\beta\text{-FeSi}_2$ 粉末を得、その後ホットプレスにより焼結体を得る事を目的として、(1) KCl の量の効果、(2) 最適反応温度について調査し、その結果最適の条件で作製した n 型 $\beta\text{-FeSi}_2$ ($\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$) 焼結体について熱電特性を

** 大学院工学研究科修士課程電気工学専攻 大学院生
Program in Electrical Engineering, Graduate School of
Engineering, Graduate Student

測定した。

2. 実験手順

2.1 β -FeSi₂の合成

Fe 粉末及び Si 粉末を FeSi_{2.1} になるように秤量し、遊星型ボールミルにより Ar 雰囲気中、30分の乾式混合を行った。その後、約187 MPaで一軸加圧成形により錠剤型の圧粉体にした後、Ar 流通下にて850℃の温度にて5時間保持し固相反応を行った。室温まで冷却後、Ar 雰囲気中、遊星型ボールミルにて30分間粉碎し、XRD により反応合成物を調べた。合成物は ϵ 相と少量の β 相からなり、未反応の Fe と Si も存在した。そこで、出発原料の混合粉末に対して、反応助剤として1.0–10.0 mass%の KCl ($y=1.0$ – 10.0) を添加して、上記と同じ条件にて固相反応を行った。室温まで冷却後、Ar 雰囲気中、30分で遊星型ボールミルにて粉碎し、純水にて十分に洗浄し、KCl の除去を行った。その後 XRD により反応合成物を調べると、単相に近い β 相が得られた。その結果を図3に示す。 $y=5.0$ の場合に ϵ 相は非常に少なくなり、ほぼ β 相単相となった。次に、KCl の添加量を ϵ 相の最も少なかった $y=5.0$ 一定とし、反応時間も5時間一定とした上で、反応温度だけを750–900℃の範囲で変化させて XRD により反応合成物を調べた。反応温度については、図4に示すように、850℃にて ϵ 相はほとんど見られないほぼ単相の β 相が得られた。上記の全ての反応において、KCl 関係の化合物の痕跡は全く見られていない。

これらの実験結果より、反応助剤 KCl の添加量は5.0 mass% ($y=5.0$)、反応温度は850℃が最適であることがわかった。

2.2 焼結体の作製

最適条件にて得られた β 相単相の粉末をホットプレスにて、加圧圧力約55 MPa、焼結温度900℃、1時間の

条件で焼結体を得た。その結果、合成後には見られなかった ϵ 相が出現した。この ϵ 相を抑制するために、合成反応後の粉末に3.0–5.0 mass%の Si の添加を行った所、3.0 mass%の Si を添加した場合に β 単相の焼結体を得られた。

2.3 n型 β -FeSi₂の作製

KCl の添加量5.0 mass% ($y=5.0$)、反応温度850℃、反応後の粉末に添加する Si の量3.0 mass%に設定し、固相反応及び焼結を上記の方法で行い、n型 β -FeSi₂ (Fe_{1-x}Co_xSi₂) 焼結体を作製した。図2にフローチャートを示す。得られた焼結体に対して、アルキメデス法による密度測定、X線回折 (XRD) 測定、van der Pauw 法による電気抵抗率測定、ゼーベック係数測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 KClの効果

図3は、KCl を0–10.0 mass%混合した場合 ($y=0$ – 10.0) の XRD パターン図である。 $y=0$ の場合でも β 相からのピークが確認できるが、未反応の Fe, Si が存在し、少量の ϵ 相からのピークが確認できる。 $y=1.0$ – 3.0 で KCl の効果が現れ、 ϵ 相からのピークは減少し、 $y=5.0$ の時には、ほぼ β 相単相となる。さらに、 y を増加させると、再び ϵ 相からのピークが増加する。従って、 $y=5.0$ が最適値であると言える。これは、KCl の融点¹⁰⁾が776℃である事から、850℃では、KCl が液相となり Fe と Si の反応、あるいは FeSi (ϵ 相) と Si の反応が促進されると考えられる。また、KCl の添加量に最適値 ($y=5.0$) が存在するのは、KCl を通じての Fe に対する Si の供給量、または FeSi に対する Si の供給量に対して、 $y=5.0$ が最適の液相量になるからと考えられる。また、通常、Fe と Si からの反応では、FeSi (ϵ 相) が生成し、その後 FeSi と Si が反応して FeSi₂ (β 相) が生成するとの報告がある^{6,11)}。従って $y=0$ では、液相

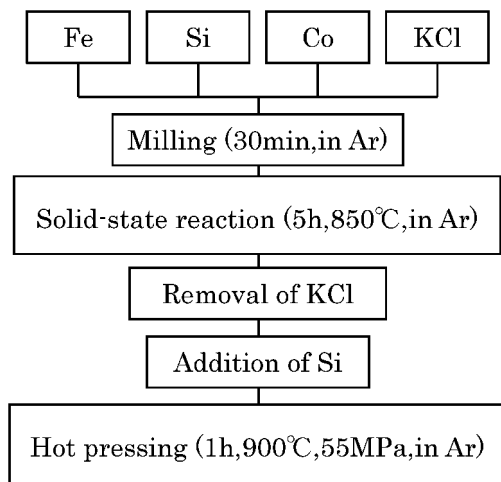


Fig. 2 Preparation procedure of β -FeSi₂

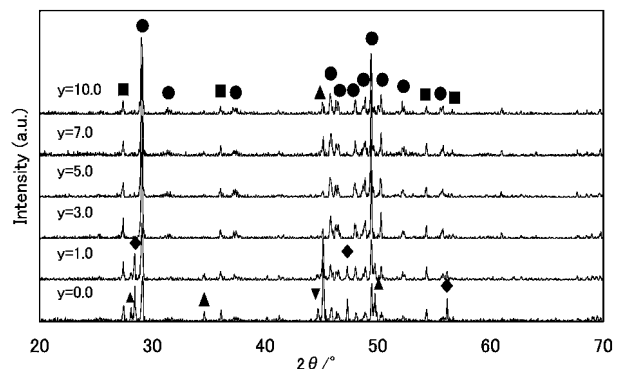


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the products from the Fe-Si system together with KCl at various additions. Reaction temperature: 850℃, Reaction time: 5 h
 ●: β -FeSi₂ ▲: ϵ -FeSi ▼: Fe ◆: Si ■: TiO₂ (Standard sample)

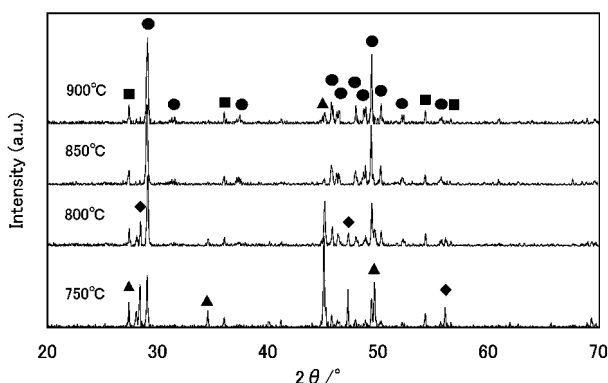


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the products from the Fe-Si system with 5.0 mass% KCl at various temperatures. Reaction time: 5 h.

●: β -FeSi₂ ▲: ϵ -FeSi ▼: Fe ◆: Si ■: TiO₂ (Standard sample)

が存在しない為、わずかな β 相は生成されるものの、大部分が ϵ 相であり、反応時間を延長しても β 相の増加は見込めないと考えられる。液相の量は反応原料の供給に密接な関係があると考えられ、そのために $y = 5.0$ が最適値となる事が理解できる。

図4は、反応温度を変化させた場合のXRDパターン図である。750°Cでも β 相からのピークがわずかに確認できるが、反応が進んでおらず ϵ 相からのピークが大きい。反応温度が800°Cになると、 β 相からのピークが増加し始め、850°C以上では ϵ 相からのピークは小さくなり、ほとんどが β 相となる。既に述べた様に、KClの融点は776°Cであるから、750°CではKClの効果が表れず、反応が十分に進まないことがわかる。また、通常、 β 相が多く生成される温度が850°C付近^{4,8,15)}であるが、ここでも同様に、850°Cの場合が最適であった。

従って、FeとSiから β -FeSi₂を合成する場合、KClが反応助剤として、非常に有効である事がわかった。尚、純水にてKClを除去した試料中にKClに関連した化合物の痕跡は全く見られない。

3.2 焼結体の作製

反応温度850°C、反応時間5時間、反応助剤KCl添加量5.0 mass% ($y = 5.0$)、Ar雰囲気中で作製した粉末は、ほぼ β 相単相であった。この粉末を原料としてホットプレスにて焼結すると、 ϵ 相が少量出現し、 β 相単相の試料が得られない。 β 相単相の試料を得るためには、化学量論組成より過剰のSiを用いる必要があるとの報告もある^{6,11)}ことから、 β 相単相の焼結体試料を得るために、合成後の粉末に過剰のSiを添加して焼結させた。

図5は、固相反応後の粉末にSiを3.0–5.0 mass%添加し作製した焼結体のXRDパターン図である。Siを加えていない場合、 ϵ 相のピークが固相反応後の粉末と比

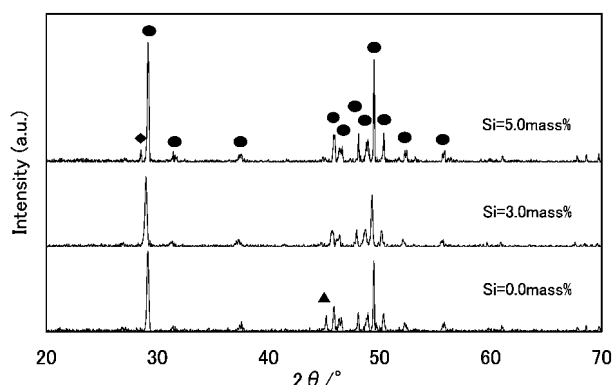


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ ($x = 0.00$) hot-pressed with Si at various additions.

●: β -FeSi₂ ▲: ϵ -FeSi ◆: Si

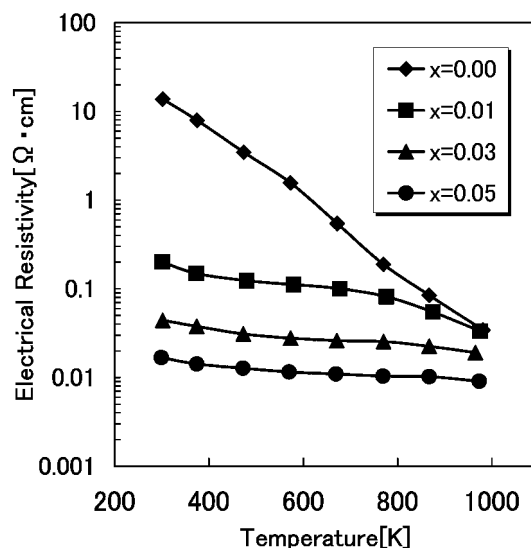


Fig. 6 Electrical Resistivity (ρ) of $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ ($x = 0.00$ – 0.05) as function of temperature.

べて増加している。Siを3.0 mass%添加した試料では、 ϵ 相のピークが消滅し、 β 相単相の試料が得られている。さらにSiを5.0 mass%添加した試料では、過剰と思われるSiのピークが観測される。従って、ここでは、Siの添加量は5.0 mass%が最適値となった。これより、 β 相単相の焼結体を得るために最適混合比はFeSi_{2.21}であることとなり、同様の報告も見られる^{12,13)}。得られた試料の密度は、約4.55 g/cm³であり、理論密度に対する相対密度は、約91–92%であった。

3.3 n型 β -FeSi₂の熱電特性

図6に、 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ ($x = 0.00$ – 0.05)の電気抵抗率(ρ)の温度依存性を示す。温度が上昇すると共に、電気抵抗率が減少する傾向にあり、半導体的な振る舞いを示している。 $x = 0.00$ の試料に対しては、温度上昇と共に急激に電気抵抗率が低下した。一方、Coを添加した試料に対しては、温度が上昇すると共に減少する電気抵

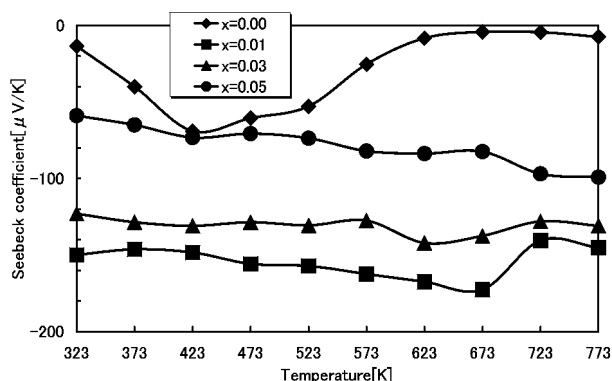


Fig. 7 Seebeck coefficient (S) of $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ ($x=0.00-0.05$) as function of temperature.

抗率の割合が、およそ低温域の300~473 [K], 中温域の473~773 [K], さらに高温域の773~973 [K] の3つの範囲にわかれる。低温域では、大きく電気抵抗率が減少した。中温域では、電気抵抗率の減少が小さくなり、高温域では、再び大きく電気抵抗率が減少した。また、 x の値が増加すると共に、電気抵抗率が減少した。

図7に、 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ ($x=0.00-0.05$) のゼーベック係数 (S) の温度依存性を示す。無添加 ($x=0.00$) の試料の場合では、ゼーベック係数の符号は負であった。温度が上昇すると共にゼーベック係数の絶対値は増加し、423 [K] で -69.0 [$\mu\text{V}/\text{K}$] 最大値をとった後、減少する傾向を示し、673 [K] ではほとんど 0 [$\mu\text{V}/\text{K}$] となった。一方、Co を添加すると、ゼーベック係数の絶対値が増加し、($0.00 \leq x \leq 0.05$) の範囲では、 $x=0.01$ の試料に対して673 K の時に -172.6 [$\mu\text{V}/\text{K}$] の最大値を示した。また、温度上昇と共にわずかに増加する傾向を示し、 $x=0.01$ の試料のゼーベック係数の絶対値は全温度域にわたって最大値を示した。 x が増加するとゼーベック係数は、減少する傾向を示す。これは、 x が増加するにつれてキャリア濃度が増加したためであると考えられる。今回作製した試料のゼーベック係数の絶対値は、現在までに報告されている値¹⁵⁾と比較して小さい。一般に、ゼーベック係数は、キャリア濃度の関数であり、キャリア濃度が増加するにつれて、その絶対値は小さくなる。従って、ゼーベック係数の絶対値が小さい原因の一つは、キャリア濃度が多いためであると考えられる。通常、無添加 ($x=0.00$) 試料では p 型伝導を示すが、今回作製した試料は、 n 型伝導を示した。これは、原料の組成は $\text{FeSi}_{2.21}$ となっており、XRD 測定では $\beta\text{-FeSi}_2$ 単相となっているが、過剰の Si が n 型不純物としてドナーとなっている事も考えられる。原料の組成が、 $\text{FeSi}_{2.2}$ では、 n 型であるとの報告もあり¹³⁾、今回作製した ($x=0.00$) 試料は、過剰の Si の為に電子濃度が幾分多い為、ゼーベック係数の絶対値が小さいと考えられる。

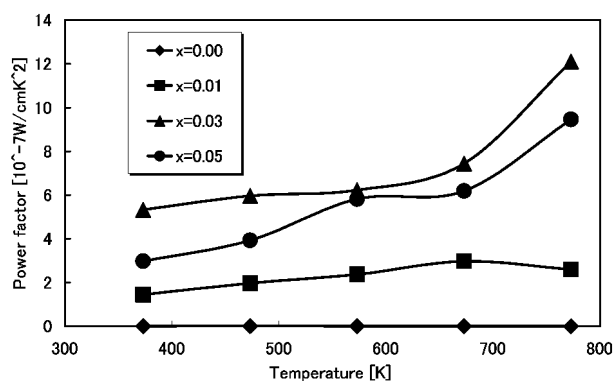


Fig. 8 Power factor (S^2/ρ) of $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ ($x=0.00-0.05$) as function of temperature.

図8に、電気抵抗率 (ρ) とゼーベック係数 (S) より計算した、出力因子 (S^2/ρ) の温度依存性を示す。 $x=0.00$ の場合では、電気抵抗率が比較的大きい為、全温度域にわたって一番低かった。Co を添加した試料の場合では、温度の上昇と共に出力因子は大きくなる傾向を示した。その中でも、 $x=0.03$ の場合が全温度域にわたって一番大きく、773 [K] の時に約 12.1×10^{-7} [W/cmK^2] の値を示し、今回作製した試料の中で最大値となった。

4. 結 論

KCl を添加して、Fe 粉末と Si 粉末間の固相反応で $\beta\text{-FeSi}_2$ の合成を行い、その後 n 型添加物として Co を添加した焼結体を作製し熱電特性の測定を行った。得られた結果は以下の通りである。

- (1) Fe 粉末と Si 粉末の固相反応で $\beta\text{-FeSi}_2$ を合成する場合に、反応助剤として KCl を添加する事は非常に有効であり、反応温度 850°C , Ar 流通下、5 時間の固相反応をさせる事により、 β 相単相の粉末が得られた。KCl の最適添加量は、5.0 mass% であり、無添加の場合では反応が進まず ϵ 相及び未反応の Fe, Si が残留した。KCl の添加量が 7.0~10.0 mass% では、5.0 mass% の場合に比べて ϵ 相が少量出現した。
- (2) 反応助剤として KCl を添加した場合の、最適反応温度は $850 \sim 900^\circ\text{C}$ であり、それ以下の温度では ϵ 相及び未反応の Fe, Si が残留した。
- (3) KCl を 5.0 mass% 添加し、 850°C , 5 時間, Ar 流通下で固相反応を行った β 相単相となった粉末をホットプレスにて焼結すると、 ϵ 相が出現するが、ホットプレス焼結の前に 3.0 mass% の Si を新たに添加する事により、 β 相単相の焼結体を得ることが出来た。ここで得られた焼結体の理論密度に対する相対密度は、約 91~92% であった。
- (4) $\beta\text{-FeSi}_2$ ($\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$) の電気抵抗率、ゼーベック係数を測定し、その結果から出力因子 (S^2/ρ) を計算し

た結果、 $x=0.03$ の試料に対して773 [K] の時に、 12.1×10^{-7} [W/cmK²] が得られた。

(5) 添加した KCl は、 β -FeSi₂ の生成反応を促進させるためにのみ作用し、純水によって除去した後は、KCl に関連した化合物の痕跡は全く見られない。

参 考 文 献

- 1) 上村欣一, 西田勲夫: “熱電半導体とその応用” 日刊工業新聞社 (1988).
- 2) 坂田 亮他: “熱電変換工学—基礎と応用—” 朝倉ライズ社 (2001).
- 3) O. Kubaschewski: “Binary Alloy Phase Diagrams Second Edition” (1990), pp. 1771–1772.
- 4) 小島 勉, 増本 剛, 西田勲夫: “FeSi-Fe₂Si₅ 共晶合金の焼結体から生成される FeSi₂ について” 日本金属学会誌, 第48巻, 第8号, (1984), pp. 843–847.
- 5) 永井 宏, 前田純志, 勝山 茂, 真島一彦: “ β -FeSi₂ 焼結体の熱電特性に及ぼす Co, Ni 添加の効果” 粉体および粉末冶金, 45, (1998), pp. 560–564.
- 6) 細越隆司, 伊藤 滋, 明石和夫: “HIP 圧下における反応および焼結を利用した β -FeSi₂ 焼結体の作製” 粉体および粉末冶金, 43, (1996), pp. 1122–1126.
- 7) 福田 享, 浅岡照夫, 増井健人: “放電プラズマ焼結法による β -FeSi₂ 作製条件の検討” 粉体および粉末冶金, 50, (2002), pp. 458–463.
- 8) 谷 淳一, 水内 潔, 木戸博康: “放電プラズマ焼結法による緻密な鉄ケイ化物の作製” 日本セラミックス協会学術論文誌, 109[1] 55–59 (2001).
- 9) 宮本正章, 高橋 聡, 岡田 繁, 工藤邦男: “塩化物添加のもとでの金属クロムとケイ素粉末の固相反応による CrSi₂ の合成” 日本セラミックス協会学術論文誌, 103[9] 944–948 (1995).
- 10) “化学便覧, 基礎編 I” 日本化学会編 (1977).
- 11) 志賀信哉, 藤本京太, K. Raviprasad, 梅本 実, 岡根 功: “MA 法により作製した β -FeSi₂ の熱電特性” 粉体および粉末冶金40, (1994), pp. 1308–1314.
- 12) 志賀信哉, 銭本陽一, 藤本京太, 梅本 実, 岡根 功: “Fe_xSi_{100-x} ($10 \leq x \leq 50$) のメカニカルアロイングと加熱による相の変化” 粉体および粉末冶金40, (1993), pp. 770–773.
- 13) Jun-ichi TANI, Hiroyasu KIDO: “Hall Effect and Thermo-electric Properties of FeSi_x” Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 39 (2000) pp. 1054–1057.
- 14) Masashi KOMABAYASHI, Ken-ichi HIJIKATA, Shunji IDO: “The composition Dependence of Some Electrical Properties of FeSi_x Thin Films” Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 29, No. 6 (2000) pp. 1118–1121.
- 15) Jun-ichi TANI, Hiroyasu KIDO: “Thermoelectric Properties of β -Fe_{1-x}Co_xSi₂ Semiconductors” Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 40 (2001) pp. 3236–3239.